

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.  
010267720  
WPI Acc No: 1995-168975/199522  
XRAM Acc No: C95-086441  
XRPX Acc No: N95-145709

Film forming device for ceramic membrane and metal layer on substrate using hollow anode discharge electric gun and resistance heating to vaporise ceramic and metal materials respectively

Patent Assignee: SHINKU YAKIN KK (SHIN-N); TAI GOLD KK (TAIG-N); TIGOLD CORP (TIGO-N); VACUUM METALLURGICAL CO LTD (VACU-N)

Inventor: MINATO M; OISHI M; SATO M

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
TW 243470	A	19950321	TW 94105933	A	19940630	199522 B
JP 7278800	A	19951024	JP 9493701	A	19940406	199551

Priority Applications (No Type Date): JP 9493701 A 19940406

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
TW 243470	A	4	C23C-014/26	
JP 7278800	A	8	C23C-014/24	

**Abstract (Basic):** TW 243470 A

A film layer forming device has components installed in the vacuum tank (51): a substrate (14), which is connected to a bias power source (15); a first vaporisation source (22), which uses hollow anode discharge electric gun (21) to vaporise material in order to cover a layer of ceramic membrane on the substrate (14); and a second vaporisation source (32), which is used to assist the hollow anode discharge electric gun (21) and uses resistance heating to vaporise material in order to cover a layer of metal membrane on the ceramic membrane.

Dwg.0/4

Title Terms: FILM; FORMING; DEVICE; CERAMIC; MEMBRANE; METAL; LAYER; SUBSTRATE; HOLLOW; ANODE; DISCHARGE; ELECTRIC; GUN; RESISTANCE; HEAT; VAPORISE; CERAMIC; METAL; MATERIAL; RESPECTIVE

Derwent Class: L03; M13; V05

International Patent Class (Main): C23C-014/24; C23C-014/26

File Segment: CPI; EPI

(11)公告編號：243470

(44)中華民國84年(1995)03月21日

(51)Int.Cls: C23C14/26

第 91109254 號  
初審(審定)引証附件

全 4 頁

(54)名稱：被覆膜形成裝置及其被覆膜形成方法

(21)申請案號：83105933

(22)申請日期：中華民國83年(1994)06月30日

(72)發明人：

湯道夫	日本
大石政治	日本
佐藤勝	日本

(71)申請人：

真空冶金股份有限公司	日本
鈦金股份有限公司	日本

(74)代理人：陳燦暉 先生 洪武雄 先生

1

2

## [57]申請專利範圍：

1. 一種被覆膜形成裝置，其特徵在：於真空槽(51)內，設：連接於偏壓電源(15)之基材(14)；為於該基材(14)上形成陶瓷被覆膜而利用空心陰極放電電子鎗(21)使蒸發原料蒸發的第一蒸發源(22)；反應氣體之導入口(44)；以及為前述空心陰極放電電子鎗(21)所輔助而使金屬被覆膜形成於前述陶瓷被覆膜之上而用之以電阻加熱方式使蒸發原料蒸發之第二蒸發源(32)而成就者。
2. 一種被覆膜形成方法，其特徵在：於真空槽(51)內，對連接於偏壓電源(15)之基材(14)，在反應氣體之共存下利用空心陰極放電電子鎗(21)使當作第一蒸發源之蒸發原料之Ti, Cr, Zr, Hf中之任一種蒸發而形成由氮化物，氧化物，碳化物，硼化物或這些化合物複合物而成之陶瓷被覆膜；其次停止前述反應氣體，利用電阻加熱方式一面使當作第二蒸發源(32)之蒸發原料之Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ni, Cr, Al, Cu之單體或這些元素之2~3種所成之合金蒸發，而一面經由來自前述空心陰極放電電子鎗(21)之電漿使前述第二蒸發源(32)之蒸發原料之蒸發離子化，於前述陶瓷被覆膜之上形成金屬被覆膜而成就者。
3. 如申請專利範圍第2項所述之被覆膜形成方法，其中前述第二蒸發源(32)之蒸發原料之蒸氣離子化時之前述空心陰極放電電子鎗(21)之輸出電力為使前述第一蒸發源(22)之蒸發原料不致蒸發之水準之輸出電力。
4. 一種被覆膜形成方法，其特徵在：於真空槽(51)內，對連接至偏壓電源(15)之基材(14)，在反應氣體之共存下利用空心陰極放電電子鎗(21)使當作第一蒸發源之蒸發原料之Ti, Cr, Zr, Hf中之任一種蒸發而形成由氮化物，氧化物，碳化物，硼化物或這些化合物之複合物而成之陶瓷被覆膜。

，其次停止上述反應氣體，一面使來自前述第1蒸發源(22)繼續蒸發，一面利用電阻加熱方式使當作第2蒸發源(32)之蒸發原料之Au，Ag，Pt，Pd，Rh，Ni，Cr，Al，Cu之單體或這些元素之2~3種所成之合金蒸發，並經由來自前述空心陰極放電子鎗(21)之電漿使前述第2蒸發源(32)之蒸氣離子化，而於前述陶瓷被覆膜之上形成前述第1蒸發源(22)之蒸發材料與前述第2蒸發源之蒸發材料之混合被覆膜，進一步僅使來自第2蒸發源之蒸發原料之蒸發與前述離子化繼續，於前述混合被覆膜上形成金屬被覆膜而成者。

5. 如申請專利範圍第4項所述之被覆膜

形成方法，其中前述金屬被覆膜形成時，於前述離子化之前述空心陰極放電子鎗(21)之輸出電力為使前述第1蒸發源(22)之蒸發原料不致蒸發之水準之輸出電力。

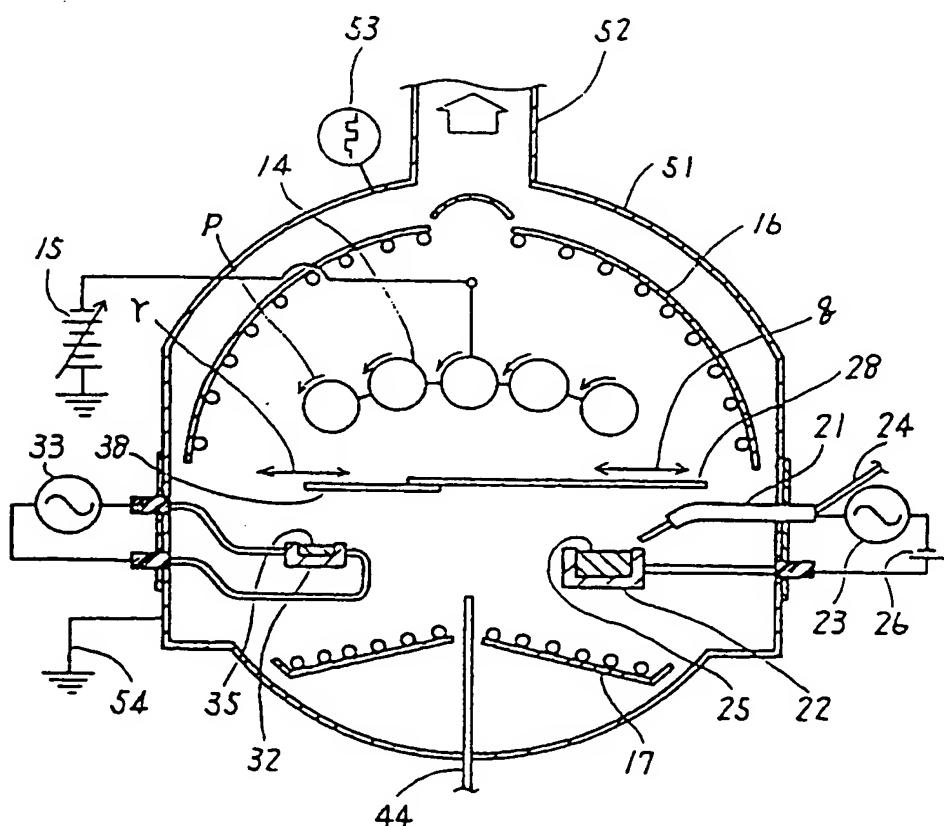
圖示簡單說明：

圖1為本發明之實施例之被覆膜形成裝置之概略截面圖。

圖2為該裝置之概略截面圖，表示電阻加熱用開閉器呈開啓時之狀況。

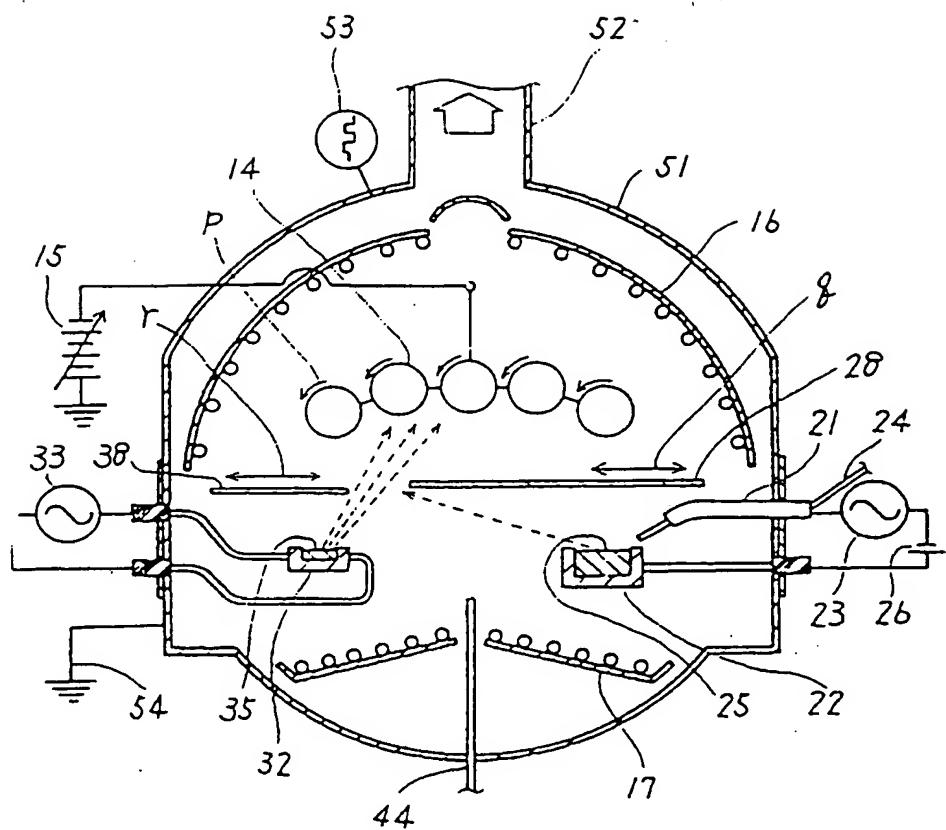
圖3為作為第1習知例之被覆膜形成裝置之概略截面圖。

圖4為作為第2習知例之複合離子蒸鍍裝置之概略截面圖。

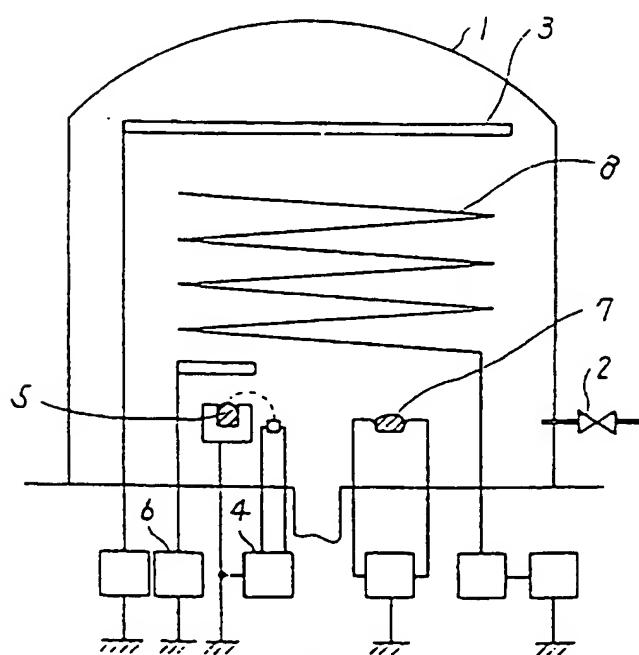


第1圖

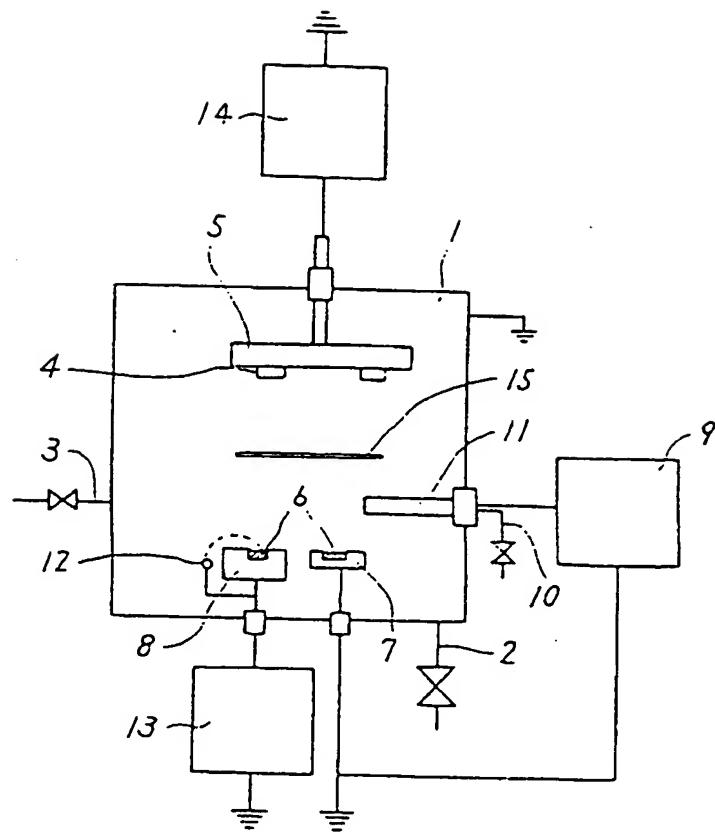
(3)



第2圖



第3圖



第4圖

## 特許請求の範囲

【請求項1】 真空槽(51)内において、バイアス電源(15)に接続された基材(14)と、該基材(14)上にセラミック被膜を形成させるための、ホローカソード放電電子銃(21)により蒸発原料を蒸発させる第1蒸発源(22)と、反応ガスの導入口(44)と、前記ホローカソード放電電子銃(21)にアシストされて前記セラミック被膜の上へ金属被膜を形成させるための、抵抗加熱により蒸発原料を蒸発させる第2蒸発源(32)とからなることを特徴とする被膜形成装置。

【請求項2】 真空槽(51)内において、バイアス電源(15)に接続された基材(14)に対し、反応ガスの共存下にホローカソード放電電子銃(21)により第1蒸発源の蒸発原料としてTi、Cr、Zr、Hfのうちいずれかひとつを蒸発させて窒化物、酸化物、炭化物、硼化物またはこれらの複合物からなるセラミック被膜を形成させ、次いで前記反応ガスを止めて抵抗加熱により第2蒸発源(32)の蒸発原料としてAu、Ag、Pt、Pd、Rh、Ni、Cr、Al、Cuの単体またはこれらの2~3種からなる合金を蒸発させつつ、前記ホローカソード放電電子銃(21)からのプラズマによって前記第2蒸発源(32)の蒸発原料の蒸気をイオン化させて、前記セラミック被膜の上へ金属被膜を形成させることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項3】 前記第2蒸発源(32)の蒸発原料の蒸気をイオン化させる時の前記ホローカソード放電電子銃(21)の出力を前記第1蒸発源(22)の蒸発原料が蒸発されないレベルの出力とする請求項2に記載の被膜形成方法。

【請求項4】 真空槽(51)内において、バイアス電源(15)に接続された基材(14)に対し、反応ガスの共存下にホローカソード放電電子銃(21)により第1蒸発源の蒸発原料としてTi、Cr、Zr、Hfのうちいずれかひとつを蒸発させて窒化物、酸化物、炭化物、硼化物またはこれらの複合物からなるセラミック被膜を形成させ、次いで前記反応ガスを止めて前記第1蒸発源(22)からの蒸発を継続させつつ、抵抗加熱により第2蒸発源(32)の蒸発原料としてAu、Ag、Pt、Pd、Rh、Ni、Cr、Al、Cuの単体またはこれらの2~3種からなる合金を蒸発させ、前記ホローカソード放電電子銃(21)

) からのプラズマによって前記第2蒸発源(32)の蒸気をイオン化させて、前記セラミック被膜の上へ前記第1蒸発源(22)の蒸発材料と前記第2蒸発源(32)の蒸発材料との混合被膜を形成させ、更に、前記第2蒸発源からの蒸発原料の蒸発と前記イオン化のみを継続させて前記混合被膜の上へ金属被膜を形成させることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項5】 前記金属被膜の形成時の、前記イオン化における前記ホローカソード放電電子銃(21)の出力を前記第1蒸発源(22)の蒸発原料が蒸発されないレベルの出力とする請求項4に記載の被膜形成方法。

~~出力とする請求項4に記載の被膜形成方法。~~

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はセラミック被膜の上へ金属被膜を形成させる被膜形成装置及びその被膜形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】

チタン窒化物 (TiN) は硬質であること、化学的に安定であることなどから、多分野で応用されている。例えば装飾分野では、TiNは金色を有し、密着性が良好なため、時計のケースやバンドにおいて、ステンレス鋼を基材としてその上へTiN被膜を形成させたものが多く製造されている。そして、このTiN被膜の形成には、イオンプレーティング技術、中でも、イオン化率が40%前後と他に比較して1桁以上に大きいホローカソード放電 (HCD) によるイオンプレーティング技術が採用されており、緻密で密着性の良好な被膜となっている。

【0003】

しかし、TiNの色調は金 (Au) の色調とは若干異なること、また反射率もやや低いことから、TiN被膜の上へ更にAu合金被膜を形成させる試みがある。然るに、Au合金被膜が抵抗加熱によるものである場合は勿論、それがRFイオンプレーティングによるものであっても、Au合金被膜のTiN被膜への密着性は十分でなく、現在までのところ、実用に耐えるものは得られない。

【0004】

すなわち、TiN被膜上に抵抗加熱によって、例えばAuやAu合金等の金属を蒸発させて被膜を形成させても、蒸発される金属蒸気は原子状または分子状でありイオン化された状態ではない。従って、TiN被膜上に堆積され被膜化する際の密着力はファンデアワールス力のみによるので大きい値を期待できない。

【0005】

そして、この金属蒸気をイオン化するには別な装置や電源を必要とする。例えば、実公平2-38926号公報では、図3に示した被膜形成装置を使用する実

施例において、ガス導入系2から窒素ガスを導入しつつ直流イオンプレーティング装置としての電子ビーム蒸発装置4によって金属チタン5を蒸発させ、直流イオン化電源6によりイオン化を行なう活性反応蒸着によって基板3上に窒化チタン被膜を形成させ、次いで、窒化チタン被膜形成を継続しつつ、抵抗加熱によって金7を蒸発させて窒化チタン-金の合金被膜を形成させ、更にはチタン蒸発と窒素ガス導入とを停止しガス導入系2よりアルゴンガスを導入して、金蒸発を継続させつつ、高周波電極コイル8に高周波電力を印加して金のみの高周波イオンプレーティングを行ない、金の被膜を形成させる技術が開示されている（同公報第3欄第12行～第4欄第11行）。そして、その直流イオンプレーティング機構には活性反応蒸着のほかに、ホローカソード型イオンプレーティングや熱陰極型イオンプレーティングが含まれる（同公報第2欄第19行～第22行）、としている。しかし、この方法によって得られるAu膜の密着力は未だ満足なものではない。

#### 【0006】

また、積層膜の形成手段として、特公平4-147968号公報には、ホローカソード電子銃（11）ではAlや酸化物を蒸発させることができないが、トランジスタ型電子銃（12）ではこれが可能になるので、第2蒸発源（8）でこの種の材料を蒸発させ、第1蒸発源（7）で他の材料を蒸発させて複合膜、積層膜を形成できる（同公報第3頁右下欄第19行～第4頁左上欄第4行）とし、ホローカソード電子銃（11）によって第1蒸発源（7）内の蒸発材料（6）を蒸発させ、これと同時に電子銃（12）によって第2蒸発源（8）内の蒸発材料（6）を蒸発させている（同公報第3頁左下欄第10行～第20行）。

#### 【0007】

そして、イオンプレーティングの際に、第1蒸発源（7）からTiを蒸発させると共に第2蒸発源（8）からSiを蒸発させながら、反応ガスとしてO<sub>2</sub>を導入すれば、基板（4）にTiO+SiOの複合膜を形成できる（同公報第3頁右下欄第12行～第16行）、各蒸発材料を順次に蒸発させれば1工程のイオンプレーティングで積層膜を形成出来る（同公報第3頁左上欄第3行～第5行）、としている。

### 【0008】

すなわち、ここにおいて開示されているのは、ホローカソード電子銃（11）と電子銃（12）との組み合わせ、及び蒸着膜としてのTiO、SiOであるが、反応ガスとしてO<sub>2</sub>のほかN<sub>2</sub>も開示されている（同公報第3頁右下欄第10行）、TiNも含まれよう。しかし、セラミック被膜に対する金属被膜の密着性の向上については何ら示唆するものではない。

### 【0009】

その他、特開平1-96372号公報には、EBガンとプラズマ銃とを併用する技術が開示されている。その実施例によれば、EBガンは蒸発手段として、またプラズマ銃はプラズマ発生機構に使用されており（同公報第2頁右上欄第13行～左下欄第5行）、これは成膜材料の蒸発とイオン化を別々に行なう（同公報第2頁左上欄第20行）ためのものであって、複数の成膜材料を蒸発させるものではない。

### 【0010】

#### 【発明が解決しようとする問題点】

本発明は上述の問題に鑑みてなされ、基材上のセラミック被膜の上へ抵抗加熱法によって密着性の良好な金属被膜を形成させるための被膜形成装置及びその被膜形成方法を提供することを目的とする。なお、ここにおいてセラミックとは金属の窒化物、酸化物、炭化物、硼化物であって、硬質で緻密なものを指すものとする。

### 【0011】

#### 【問題点を解決するための手段】

以上の目的は、真空槽内において、バイアス電源に接続された基材と、該基材上にセラミック被膜を形成させるための、ホローカソード放電電子銃により蒸発原料を蒸発させる第1蒸発源と、反応ガスの導入口と、前記ホローカソード放電電子銃にアシストされて前記セラミック被膜の上へ金属被膜を形成させるための、抵抗加熱により蒸発原料を蒸発させる第2蒸発源とからなることを特徴とする被膜形成装置、によって達成される。

### 【0012】

また以上の目的は、真空槽内において、バイアス電源に接続された基材に対し、反応ガスの共存下にホローカソード放電電子銃により第1蒸発源の蒸発原料を蒸発させてセラミック被膜を形成させ、次いで抵抗加熱により第2蒸発源の蒸発原料を蒸発させつつ、前記ホローカソード放電電子銃からのプラズマによって前記第2蒸発源の蒸発原料の蒸気をイオン化させて、前記セラミック被膜の上へ金属被膜を形成させることを特徴とする被膜形成方法、によって達成される。

#### 【0013】

また以上の目的は、真空槽内において、バイアス電源に接続された基材に対し、反応ガスの共存下にホローカソード放電電子銃により第1蒸発源の蒸発原料を蒸発させてセラミック被膜を形成させ、次いで前記第1蒸発源からの蒸発を継続させつつ、抵抗加熱により第2蒸発源の蒸発原料を蒸発させ、前記ホローカソード放電電子銃からのプラズマによって前記第2蒸発源の蒸気をイオン化させて、前記セラミック被膜の上へ前記第1蒸発源の蒸発材料と前記第2蒸発源の蒸発材料との混合被膜を形成させ、更に、前記第2蒸発源からの蒸発原料の蒸発と前記イオン化のみを継続させて前記混合被膜の上へ金属被膜を形成させることを特徴とする被膜形成方法、によって達成される。

#### 【0014】

##### 【作用】

バイアス電圧のかけられている基材に対し、反応ガスの共存下にホローカソード放電電子銃によって金属のイオンプレーティングを行ないセラミック被膜が形成される。次いで、抵抗加熱で蒸発される金属蒸気はホローカソード放電電子銃からのプラズマと荷電交換されてイオン化され、バイアス電圧のかかっているセラミック被膜上に金属被膜を形成する。すなわち、金属蒸気に与えられたエネルギーはセラミック被膜との密着性の向上に使用されるので、セラミック被膜の上へ密着性の優れた金属被膜が形成される。

#### 【0015】

更には、セラミック被膜と金属被膜との間にセラミックと金属との混合被膜を介在させることにより、密着性の一層優れた金属被膜が形成される。

#### 【0016】

### 【実施例】

以下、本発明の実施例による被膜形成装置及びその被膜形成方法について、図面を参照して説明する。

#### 【0017】

図1は本発明の実施例による被膜形成装置の概略断面図である。すなわち、概しては、ホローカソード放電（HCD）によるイオンプレーティングと抵抗加熱による蒸着とを行ない得る装置であり、これを詳述すれば、真空槽51はその上部に図示しない真空ポンプと接続される真空排気口52を有し、かつ熱伝導真空計53が設けられている。そして真空槽51の全体は接地電極54によってアース電位にある。

#### 【0018】

真空槽51の内部上方には外部のバイアス電源15と接続されて基材14が矢印pの方向に回転可能に取り付けられている。内部下方には真空槽51の外側から側壁を挿通してHCDガン（ホローカソード放電電子銃）21が、HCD用蒸発源としてのHCD用坩堝22と共に配設されており、HCDガン21は外部においてHCD用電源23に接続され、更には直流電源26によって、HCDガン21は負電位に、HCD用坩堝22は正電位とされている。HCD用坩堝22にはHCD用の蒸発原料25が装填される。なお、HCDガン21にはプラズマ用のアルゴン（Ar）ガス導入口24が設けられている。また同じく内部下方には、外部の抵抗加熱用電源33に接続された抵抗加熱用蒸発源としてのタンタル（Ta）製の抵抗加熱用ポート32が配設され、その中には抵抗加熱用の蒸発原料35が装填される。

#### 【0019】

更には、HCD用坩堝22の直上方には矢印q方向に開閉されるHCD用シャッタ28が、また抵抗加熱用ポート32の直上方には矢印r方向に開閉される抵抗加熱用シャッタ38が設けられており、図1では両シャッタ28、38は共に閉の状態にある。そして、HCD用シャッタ28が閉の状態にあり抵抗加熱用シャッタ38が開の状態にある時には、HCD用坩堝22からは基材14は見えないようになっているが、HCD用シャッタ28にはHCDガン21から出てHCD

D用坩堝22上で反跳するプラズマ中のArイオンが抵抗加熱用ポート32からの蒸発原料35の蒸気を照射してイオン化させるための開口部分が設けられている。図2はその様子を概念的に示す図である。

#### 【0020】

その他、真空槽51の底部には反応ガス導入口44が設けられており、基材14の直上方には余熱用ヒータ16が、またHCD用坩堝22と抵抗加熱用ポート32の直下方には補助加熱用ヒータ17が設けられている。なお、ヒータ類の電源と接続の図示は省略されている。

#### 【0021】

本実施例による被膜形成装置は以上のように構成されるが、次にその作用を、セラミック被膜としてのチタン窒化物(TiN)被膜の上へ金属被膜としての金(Au)とパラジウム(Pd)とからなるAu合金被膜を形成させる場合の実施例1によって示す。

#### 【0022】

(実施例1) 基材14としてステンレス鋼で作製された時計ケースを用意した。HCD用坩堝22にはTi、抵抗加熱用ポート32にはAu合金を装填し、基材14を真空槽51内に取り付けて $1 \times 10^{-9}$ Pa以下に真空排気すると共に予熱ヒータ16で基材14を予熱し、かつ補助加熱ヒータ17にも通電を開始した。次いで真空槽51内にArガスを導入して1Paの圧力とし、基材14に(-)3KVの負電圧を印加してArイオンによるスパッタクリーニングを行なった。

#### 【0023】

次に基材14にTiN被膜を形成させた。すなわち、HCD用シャッタ28と抵抗加熱用シャッタ38は共に閉のまま、プラズマ用のArガスをArガス導入口24から20cc/minの流量で流入させた。この時、熱伝導真空計53は真空槽51内の圧力が0.1Paであることを示した。HCDガン21を作動させて出力を30V×150Aより大にすると、HCD用坩堝22中のTiは熔融して蒸発を開始する。出力を30V×200AとしてHCD用シャッタ28を開とした。同時に窒素(N<sub>2</sub>)ガスを反応ガス導入口44から200cc/min

の流量で流入させ、基材14に(-)30Vの負電圧を印加した。このようにして、基材14上にTiN被膜が0.3μm/minの成膜速度で堆積し、10分間で3μmの厚さのTiN被膜が形成された。ここにおいてHCD用シャッタ28を開とし、HCDガン21の出力を30V×140Aとした。また反応ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスの流入を停止した。

#### 【0024】

次いで、Au合金被膜を形成させた。すなわち、HCD用シャッタ28、抵抗加熱用シャッタ38を共に閉としたまま、抵抗加熱用ポート32に通電し、ジュール熱による加熱を開始した。30Vの電圧で電流の大きさが100AにおいてAu合金は熔融した。ここにおいて、HCDガン21の出力はTiNを熔融させない30V×140Aであり、HCD用シャッタ28は閉のまま抵抗加熱用シャッタ38を開とした。この時点で、熱伝導真空計53は圧力0.1Paを示していた。抵抗加熱用ポート32から蒸発したAu合金の蒸気はTiN被覆された基材14へ到達するまでに、HCDガン21からのプラズマ中のArイオンと衝突し、荷電交換してイオン化されるので、(-)30Vのバイアス電圧を印加されているTiN被覆された基材14に到達して密着性よく堆積する。こうして厚さ3μmのTiN被膜上に厚さ0.5μmのAu合金被膜が形成された。

#### 【0025】

このAu合金被膜のTiN被膜に対する密着性をJISH8504、15引きはがし試験方法、15.1テープ試験方法に拠って試験したが、セロハン粘着テープの粘着面に剥がれて付着するものは認められず、基材14側のAu合金被膜にも異常は認められなかった。比較のために、TiN被膜上にイオン化を行なわず抵抗加熱のみによってAu合金被膜を形成させたものについて同じく密着性を調べたところ、セロハン粘着テープの粘着面に剥がれが付着した。また、従来の技術として説明した実公平2-38926号公報に記載の方法、すなわちTiN被膜上に高周波イオンプレーティングで形成させたAu合金被膜はセロハン粘着テープによる密着性試験で一部に剥離が認められた。

#### 【0026】

(実施例2~10) 実施例1と同様な手順で基材14上に厚さ3μmのTiN

膜を形成させ、その上へ実施例1のAu合金に代えて、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)をそれぞれ別個に厚さ0.5 μmの金属被膜として形成させた。また、これらの金属被膜を抵抗加熱のみによって形成させたもの、実公平2-38926号公報に記載の方法で形成させたものも作成し、実施例1と同様に、セロハン粘着テープによる密着性試験を行なった。その結果を表1に示した。

#### 【0027】

【表1】

#### 【0028】

表1におけるコードは次の内容を表示する。

× · · · · 剥離あり

△ · · · · 一部剥離あり

○ · · · · 剥離せず

なお、TiN被膜上に、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ni、Cr、Al、Cuから選んだ2~3種の金属からなる合金被膜を実施例1と同様の手順で作成したが、何れも良好な密着性試験結果を与えた。

#### 【0029】

(実施例11) 実施例1における反応ガスとしてのN<sub>2</sub>ガスに代えて、酸素(O<sub>2</sub>)ガス、メタン(CH<sub>4</sub>)ガス、(N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)混合ガス、(CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>)混合ガス、(CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)混合ガスをそれぞれ別個に導入して、実施例1におけるTiN被膜に代わるTiO<sub>2</sub>被膜(青色)、TiC被膜(灰白色)、TiC<sub>m</sub>N<sub>n</sub>被膜(金色、茶色)、TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>被膜(青色から黄色、黒)のセラミック被膜を形成させた。なお、上記においてm+n=1、x+y+z=1であり、以下の記述においても同様である。

#### 【0030】

そして、これらのセラミック被膜上に、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ni、Cr、Al、Cuの中の1種単独、または2~3種の合金からなる金属被膜を形成させたものは良好な密着性を示した。

### 【0031】

(実施例12) 実施例1においてHCD用坩堝22に装填したTiに代えてCrを装填し、かつ反応ガスはN<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、(CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>)、または(CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)として実施例1におけるTiN被膜に代わるCrN被膜(灰白色)、CrC被膜(灰白色)、CrC<sub>m</sub>N<sub>n</sub>被膜(灰色)、またはCrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>被膜を形成させた。

### 【0032】

そして、これらセラミック膜上に、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ni、Cr、Al、Cuの中の1種単独、または2~3種の合金からなる金属被膜を形成させたが、何れも良好な密着性を示した。

### 【0033】

(実施例13) 実施例1のHCD用坩堝22に装填したTiに代えてジルコニウム(Zr)を装填し、反応ガスはN<sub>2</sub>として基材14上にZrN被膜(薄金色)を形成させ、その上へ実施例1と同様の手順でAu、Ag、Pt、Pd、Rh、Ni、Cr、Al、Cuの中の1種単独、または2~3種の合金からなる金属被膜を形成させたが、これら金属被膜は何れも良好な密着性を示した。

### 【0034】

(実施例14) 実施例1のTiに代えてハフニウム(Hf)を装填し、反応ガスをN<sub>2</sub>としてHfN被膜(薄金色)を形成させ、その上へ実施例1と同様の手順でAu、Ag、Pt、Pd、Rh、Ni、Cr、Al、Cu中の1種単独、または2~3種の合金からなる金属被膜を形成させたが、これらの金属被膜は何れも良好な密着性を示した。

### 【0035】

以上の各種セラミック被膜と各種金属被膜との組み合わせの中で、同系統の色調を示す好ましいものとして次の組み合わせがある。

TiN(金色) + Au(金色)

CrN(灰白色) + Pt(プラチナ色)

CrC<sub>m</sub>N<sub>n</sub>(灰色) + Rh(ロジウム色)

ZrN(薄金色) + Au・Pd合金(薄金色)

### 【0036】

(実施例15) 実施例1におけるAu合金被膜の形成プロセスにおいて、抵抗加熱用ポート32に30Vの電圧で100Aの電流を流してAu合金を熔融させる迄は全く同様な操作を行なった。Au合金が熔融した後、HCDガンの出力を $30V \times 160A$ としてHCD用シャッタ28と抵抗加熱用シャッタ38と共に開とした。この時、真空槽51内の圧力は0.1Paであった。

### 【0037】

HCDガン21からのArイオンとHCD用増幅22からのTiイオンとが真空槽51内に十分に廻り込み、抵抗加熱用ポート32からのAu合金の蒸気はTiN被覆された基材14に到達する迄の間に、Arイオン、Tiイオンと衝突し荷電交換してイオン化され、イオン化されたAu合金の蒸気とTiイオンとが(-)30Vのバイアス電圧をかけた基材14に衝突して、密着性よく付着して混合層を形成した。この混合層の厚さは0.1μm程度でよく、層形成の所要時間は約1分間であった。

### 【0038】

この後、再度、実施例1と同じように、すなわち、HCD用シャッタ28を閉とし、HCDガン21の出力を $30V \times 140A$ として、Au合金の蒸気をイオン化させ、基材14に堆積させた。

### 【0039】

このようにして、厚さ3μmのTiN被膜の上へ厚さ0.1μmの混合層を形成させ、更にその上へ厚さ0.5μmのAu合金被膜を形成させた。このAu合金被膜の密着性は実施例1の場合と同等以上であった。しかし、この方法によるものはAu合金被膜が削り取られると色調の異なる混合層が現出するという欠点があった。混合層中のTiの色調である。

### 【0040】

(実施例16) 実施例1におけると同様な手順で、TiN被膜上にAu被膜を形成させる場合の、抵抗加熱して発生したAu蒸気をイオン化させる時の、HCDガン21の出力の大きさと形成されるAu被膜の耐摩擦性について調べたところ、出力の最適値は $30V \times 110A \sim 30V \times 150A$ の範囲にあることが判

明した。その結果を表2に示した。なお、耐摩擦性はA u被膜の表面を綿棒で500回以上こすってTiN被膜が露出されるか否かを見た。

#### 【0041】

#### 【表2】

#### 【0042】

以上、本発明の各実施例について説明したが、勿論、本発明はこれらに限定されることなく、本発明の技術的思想に基づいて種々の変形が可能である。

#### 【0043】

例えば、実施例の被膜形成装置においては、HCDガス21からのプラズマの先端をHCD用坩埚22に向けたものとし、抵抗加熱によって生成されるAu合金の蒸気のイオン化に当ってはHCDガス21の出力をHCD用坩埚22中のTiが蒸発しない値に下げたが、HCDガス21からのプラズマの先端の向きを変化させ得るようすれば、TiのイオンブレーティングとAu合金蒸気のイオン化とに応じて最適の向きとして、出力を調整しないで被膜形成を行なうことができる。

#### 【0044】

また、被膜形成の各実施例においてはセラミック被膜として金属の窒化物、炭化物、酸化物、ないしはこれらの混合系を例示したが、反応ガスにボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)ガスを使用してセラミック被膜を金属の硼化物とすることも可能である。

#### 【0045】

また、被膜形成の各実施例においては、基材14としてステンレス鋼の時計ケースを使用したが、ステンレス鋼以外の各種金属やセラミックスも基材14として使用され得る。

#### 【0046】

また、被膜形成の各実施例においては、セラミック被膜の上へ金属被膜を形成させる2層の構造を例示したが、これらを交互に積層した多層構造の被膜を形成させることも可能である。

#### 【0047】

更にまた、例えば被膜形成の実施例1においては、N<sub>2</sub>ガスが共存下でのTi

のイオンプレーティングによってTiN被膜、すなわちセラミック被膜を形成させ、その上へ抵抗加熱によるAu合金蒸気をイオン化してAu合金被膜を形成させたが、N<sub>2</sub>ガスを導入せずにTiのイオンプレーティングを行なってTiの金属被膜を形成させ、その上へ抵抗加熱で蒸発させ、イオン化させたAu合金蒸気でAu合金被膜を形成させるような場合にも本発明の被膜形成装置は適用され得る。

#### 【0048】

##### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の被膜形成装置及びその被膜形成方法によれば、反応ガスの存在下のホローカソード放電法によるイオンプレーティングで形成されるセラミック膜上に、抵抗加熱によって密着性の良好な各種の金属被膜、合金被膜を形成させることができるので装飾分野で多方面の応用が期待される。また、同一真空槽内でホローカソード放電法によるイオンプレーティングと抵抗加熱法による蒸着とを行なうので、生産効率の高い被膜形成が可能である。

##### 【図面の簡単な説明】

###### 【図1】

本発明の実施例による被膜形成装置の概略縦断面図である。

###### 【図2】

同装置の概略縦断面図であるが、抵抗加熱用シャッタを開とした時の状況を示す。

###### 【図3】

第1従来例としての被膜形成装置の概略縦断面図である。

###### 【図4】

第2従来例としての複合イオンプレーティング装置の概略縦断面図である。

##### 【符号の説明】

14 基材

15 バイアス電源

21 HCDガン

22 HCD用坩堝

- 24 Arガス導入口
- 28 HCD用シャッタ
- 32 抵抗加熱用ポート
- 38 抵抗加熱用シャッタ
- 44 反応ガス導入口
- 51 真空槽



## 表を記載した書面

## 明細書

【表1】

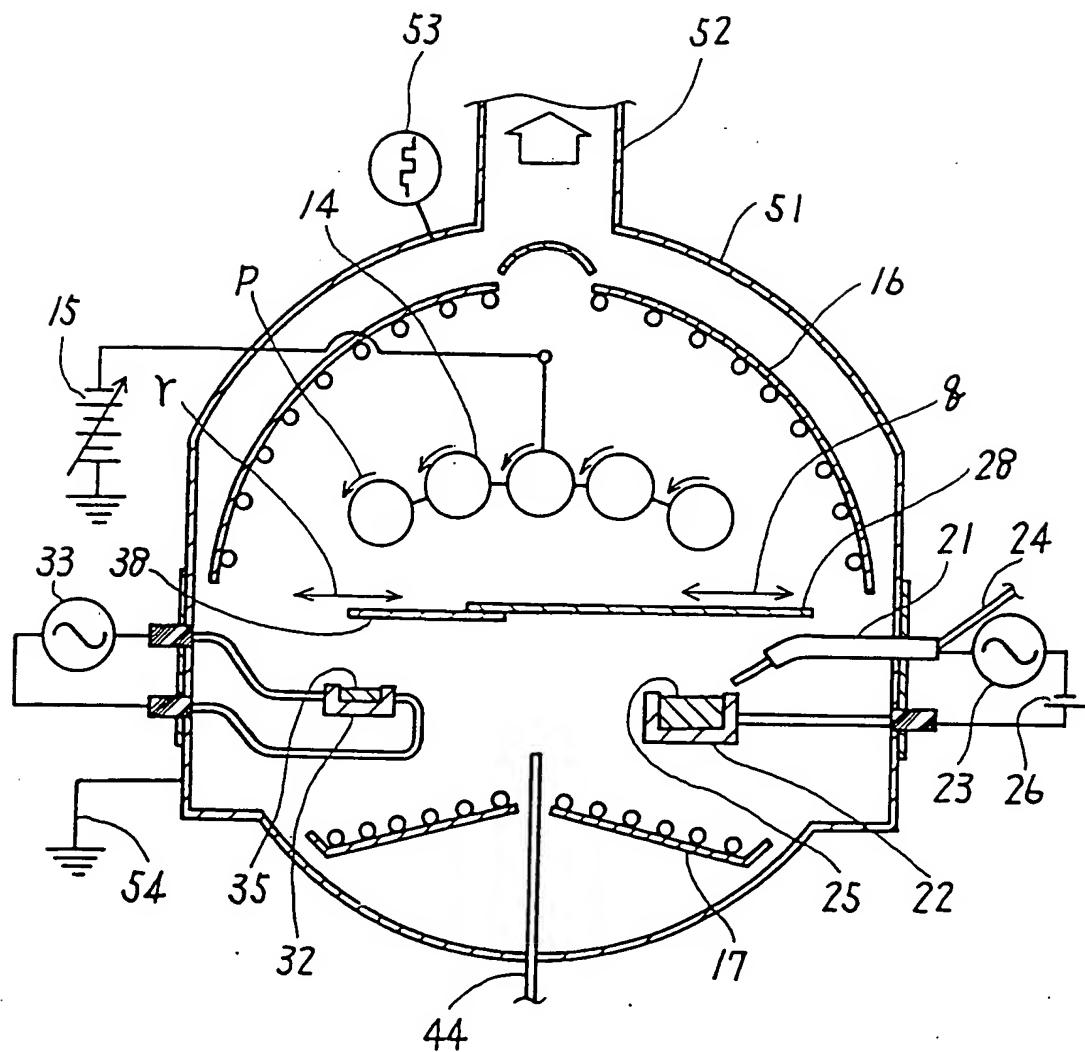
## TiN被膜上の金属被膜の密着性

実施例 No.	被膜の種類	金属被膜の形成方法		
		抵抗加熱のみ	実公平2-38926号 の方法	本発明の方法
2	TiN+Au	×	△	○
3	TiN+Ag	×	△	○
4	TiN+Pt	×	△	○
5	TiN+Pd	×	△	○
6	TiN+Rh	×	△	○
7	TiN+Ni	×	△	○
8	TiN+Cr	×	△	○
9	TiN+Al	×	△	○
10	TiN+Cu	×	△	○

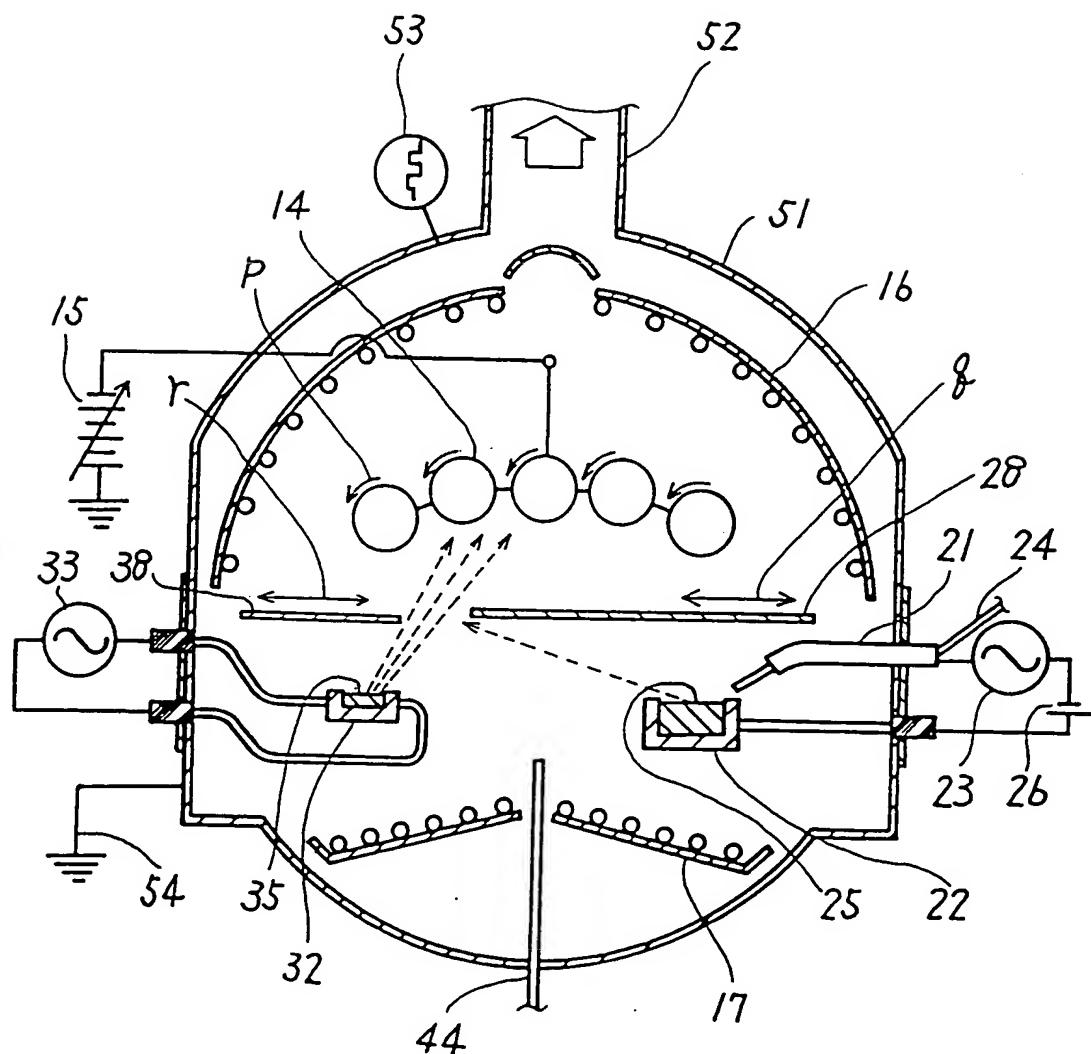
【表2】

## H C D ガンの出力と A u 被膜の耐摩擦性

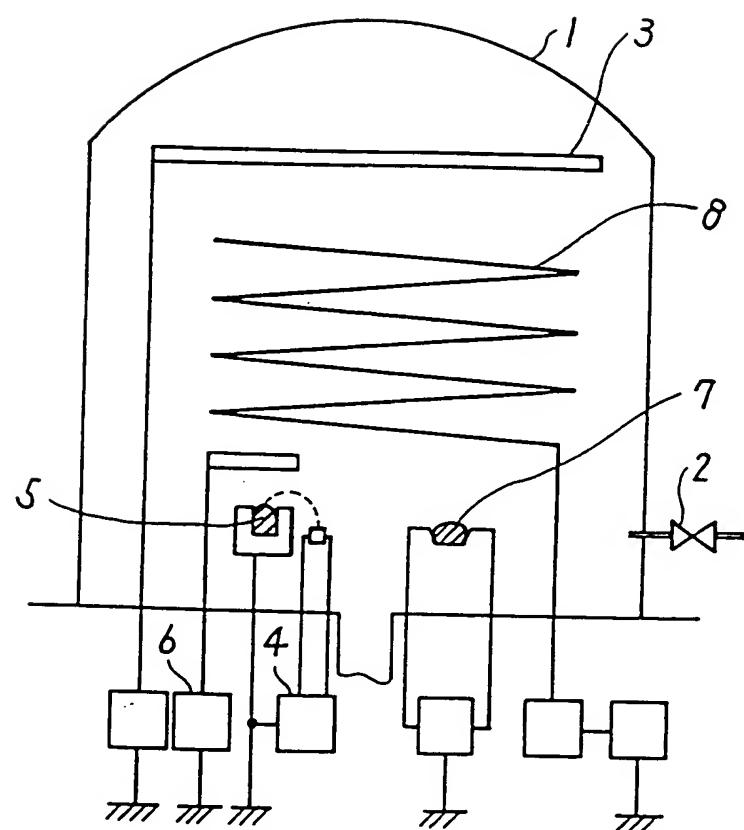
H C D ガンの 出力	A u 被膜の耐摩擦性	
	判定	試験結果
0 V × 0 A	×	10回以内で TiN 膜が露出する。
30 V × 100 A	△	基材のセット位置により TiN 膜の露出する ものがある。
30 V × 110 A	○	基材のセット位置に関係なく、 TiN 膜は 露出しない。
30 V × 130 A	○	基材のセット位置に関係なく、 TiN 膜は 露出しない。
30 V × 200 A	△	耐摩擦性は良好であるが、 Ti がまわり込んで Au に混入しており、色調が好ましくない



【図 2】



【図 3】



【図 4】

